

代森锰锌在黄瓜和土壤中的残留动态

杨周宁,杨仁斌,简韬,付强

(湖南农业大学农业环境保护研究所,长沙 410128)

摘要:采用田间试验方法,研究了代森锰锌在黄瓜及土壤中的消解动态和最终残留,气相色谱法定量分析。此方法黄瓜中代森锰锌的平均回收率为89.02%~95.50%;土壤中代森锰锌的平均回收率为86.59%~93.03%。结果表明,代森锰锌在黄瓜和土壤中消解较快,其半衰期分别为1.57~3.51天和3.85~11.44天。在黄瓜上使用精甲霜灵·代森锰锌水分散粒剂,按照推荐使用剂量最多施药3次,最后一次施药2天后,采收的黄瓜中代森锰锌的残留量均小于2 mg/kg。

关键词:代森锰锌;黄瓜;土壤;残留

中图分类号:X592

文献标志码:A

论文编号:2010-1969

Residue Dynamics of Mancozeb in Cucumber and Soil

Yang Zhouning, Yang Renbin, Jian Tao, Fu Qiang,

(Institute of Agro-Environment Protection, Hunan Agricultural University, Changsha 410128)

Abstract: A field experiment was conducted to reveal residue dynamics of mancozeb in cucumber and soil. The residues of mancozeb in cucumber and soil were determined by gas chromatography with ECD detector. The average recoveries of mancozeb were in a range of 89.02%–95.50% in cucumber and 86.59%–93.03% in soil. The results showed that the mancozeb dissipated rapidly in cucumber and soil. The half-life of mancozeb in cucumber and in soil were 1.57–3.51 days and 3.85–11.44 days respectively. When the cucumber was sprayed three times with mancozeb W.D.G, and the last application was done 2 days before harvesting, the final residues of mancozeb in cucumber was lower than 2 mg/kg, demonstrating that it is safe to apply mancozeb to cucumber with the recommended rate.

Key words: mancozeb; cucumber; soil; residue

0 引言

代森锰锌(Mancozeb),原药为灰黄色粉末,有臭鸡蛋味。是一种优良的保护性杀菌剂,属低毒农药,原药雄性大鼠急性经口 $LD_{50} \geq 8000$ mg/kg,小鼠急性经口 $LD_{50} > 700$ mg/kg^[1]。由于其杀菌范围广、不易产生抗性,防治效果明显优于其他同类杀菌剂,且对作物具有增产和保护作用,所以在国际上用量一直是大吨位产品,广泛用于防治蔬菜和果树等经济作物中真菌引起的多种病害如柑橘炭疽病、叶斑病、苹果锈病、瓜类霜霉病等^[2]。目前,有关代森锰锌在农作物上的残

留研究已做了不少工作^[3-10],但尚未见其在黄瓜中的残留研究报告。为了探明代森锰锌使用后其在黄瓜和土壤中的消解规律及最终残留量,于2008年和2009年在湖南长沙市、广东广州市、北京市进行残留试验。

1 材料与方法

1.1 田间试验

参照农业部农药检定所制定的《农药残留试验准则》(NY/T788)进行。施药剂量设推荐使用剂量(1800 g/hm²)和高剂量(2700 g/hm²)2种。试验研究在历年未施用过代森锰锌的黄瓜种植地进行。试验小区

基金项目:农业部农药残留基金项目“精甲霜灵·代森锰锌68%水分散粒剂在黄瓜上的残留试验”(NCR2008036)。

第一作者简介:杨周宁,男,1986年出生,湖南衡阳人,硕士,研究方向:环境污染物及其检测技术。通信地址:410128 湖南长沙湖南农业大学环境保护研究所,E-mail:ballack725@hunau.net。

通讯作者:杨仁斌,男,1948年出生,湖南株洲人,教授,博士生导师,研究方向:环境污染物及其检测技术。通信地址:410128 湖南长沙湖南农业大学环境保护研究所,E-mail:yrb4806@yahoo.com.cn。

收稿日期:2010-06-30,修回日期:2010-08-12。

20 m², 小区设3个重复, 小区随机排列, 小区间设保护行, 另设空白对照小区。

消解动态试验在黄瓜植株挂果初期, 用精甲霜灵·代森锰锌水分散粒剂 2700 g/hm² 兑水稀释溶液, 对黄瓜植株和果实封闭式喷雾施药 1 次。于施药后第 1 h、1 天、2 天、3 天、5 天、7 天、10 天、14 天、21 天, 分别采集黄瓜果实和土壤(0~10 cm)样品 1 kg, 运回实验室待制备。

最终残留试验在黄瓜挂果期试验, 设置 2 个施药剂量(推荐使用剂量和高剂量)和 2 个施药次数(分 3 次、4 次, 每次施药间隔期为 5 天)及对照共 5 个处理, 于最后 1 次施药后第 2、3、5、7 天, 分别采集黄瓜果实和土壤(0~15 cm)样品 1 kg, 运回实验室待制备。

1.2 样品制备

黄瓜果实: 从试验小区取回的黄瓜果实, 切碎、用四分法取样约 200 g 用匀浆机匀浆, 制成待测样品贮于洁净的玻璃瓶中。

土壤样品: 从试验小区取回的土样, 去除砂石和动植物残体, 粉碎后过 20 目筛, 制成待测样品贮于洁净的玻璃瓶(同时称 2 份测定水分, 计算含水率)。

上述已制备的黄瓜、土样待测样品应尽快分析测定其中代森锰锌及其代谢物的残留量, 不能及时分析的样品贮存于低温(-20℃)冰柜中。

1.3 仪器与试剂

1.3.1 仪器 气相色谱仪: GC-2014(带 ECD 检测器及化学工作站), 日本岛津公司生产; 恒温水浴锅(金燕 SHY-2AS); 组织捣碎机(FW-100 北京市永光明医疗仪器厂); 硅胶塞(厚 5 mm×直径 10 mm); 无油聚四氟乙烯生料带(宽 20 mm×厚 0.1 mm); 250 mL 医用玻璃瓶, 在瓶外贴有指示体积的刻度标签。

1.3.2 试剂 代森锰锌标准品(由农业部农药检定所提供, 纯度为: 81.9%); SnCl₂·2H₂O; 盐酸(分析纯); 双蒸去离子水。

1.4 分析方法

1.4.1 提取 黄瓜果实: 准确称取已匀浆的样品 20 g。置入 250 mL 反应瓶中, 加 40 mL 双蒸去离子水, 加 HCl(5 mol/L) 30 mL, 加 2 g SnCl₂, 盖上塞并用生料带密封, 将反应瓶置于 80℃ 的水浴锅中反应 2 h, 每隔 0.5 h 摇动 2 min。反应完成后再将反应瓶置于 40℃ 恒温水浴锅中进行气液平衡 0.5 h, 立即用 GC 定性定量测定。

土壤: 准确称取制备好待测土壤样品 20 g。置入 250 mL 反应瓶中, 加 40 mL 双蒸去离子水, 加 HCl(5 mol/L) 30 mL, 加 2 g SnCl₂, 盖上塞并用生料带密封, 将反应瓶置于 80℃ 的水浴锅中反应 2 h, 每隔 0.5 h 摇动 2 min。反应完成后再将反应瓶置于 40℃ 恒温水浴锅中进行气液平衡 0.5 h, 立即用 GC 定性定量测定。

1.4.2 净化 经上述处理在进行分析检测过程中没有其他物质干扰代森锰锌的测定。

1.4.3 气相色谱条件 日本岛津产 GC-2014 型气相色谱仪(带 ECD 检测器和化学工作站), 色谱柱: Rtx-5 型色谱柱 30.0 m×0.25 mm×0.25 μm; 温度: 柱温 50℃, 检测器 150℃, 进样口 80℃; 流速: N₂ 0.8 mL/min, make up: N₂ 80 mL/min; 进样量: 100 μL。

2 结果与分析

2.1 方法灵敏度、准确度及精密性

采用最小检出量和最低检出浓度表示该方法的灵敏度。气相色谱仪对代森锰锌的最小检出量为 4.72×10⁻¹³g, 代森锰锌在黄瓜和土壤中最低检出浓度为 0.01 mg/kg。此方法的准确度及精密性采用添加回收率和变异系数来表示。用未施过代森锰锌的试验地的土壤、黄瓜空白样品进行 3 个浓度的添加回收率实验, 黄瓜、土壤中的代森锰锌实际添加量均分别为 0.01、0.5、2.0 mg/kg, 每一添加浓度做 5 个平行样。添加回收率试验结果见表 1。

从表 1 可以看出, 黄瓜中代森锰锌的平均添加回收率分别为 92.37%、89.02%、95.50%, 变异系数分别为 9.67%、9.22%、3.40%。土壤中代森锰锌的平均添加回

表 1 添加回收率与变异系数

项目	添加浓度/(mg/kg)	回收率/%					平均回收率/%	变异系数/%
		1	2	3	4	5		
土壤	0.01	90.46	80.79	87.83	90.11	83.74	86.59	4.85
	0.5	85.02	101.73	98.75	97.61	82.03	93.03	9.53
	2.0	82.10	89.21	96.56	98.32	86.96	90.63	7.45
黄瓜	0.01	106.68	82.53	89.71	93.60	89.35	92.37	9.67
	0.5	83.18	89.36	91.29	80.02	101.23	89.02	9.22
	2.0	91.58	96.70	99.76	92.99	96.48	95.50	3.40

收率分别为 86.59%、93.03%、90.63%，变异系数分别为 4.85%、9.53%、7.45%。均符合农药残留量分析方法的要求。

2.2 代森锰锌在黄瓜和土壤中的消解动态

2.2.1 代森锰锌在黄瓜上的消解动态 2008 年长沙试验结果表明,代森锰锌在黄瓜中的原始附着量为 1.185 mg/kg, $C=0.6827e^{-0.2915x}$, 半衰期 $T_{1/2}=2.38$ 天, $R^2=0.8852$, 10 天后已消解 97.4%, 14 天后已检测不出代森锰锌。广州试验结果表明,代森锰锌在黄瓜中的原始附着量为 0.276 mg/kg, $C=0.1769e^{-0.1972x}$, 半衰期 $T_{1/2}=3.51$ 天, $R^2=0.7328$, 10 天后已消解 87.7%, 14 天后已检测不出代森锰锌。北京试验结果表明,代森锰锌在黄瓜中的原始附着量为 1.819 mg/kg, $C=1.1607e^{-0.1996x}$, 半衰期 $T_{1/2}=3.47$ 天, $R^2=0.9416$, 21 天后已消解 98.4%。2009 年长沙试验结果表明,代森锰锌在黄瓜中的原始附着量为 1.483 mg/kg, $C=0.7507e^{-0.3032x}$, 半衰期 $T_{1/2}=2.29$ 天, $R^2=0.7733$, 7 天后已消解 91.5%, 10 天后已检测不出代森锰锌。广州试验结果表明,代森锰锌在黄瓜中的原始附着量为 0.756 mg/kg, $C=0.5575e^{-0.4406x}$, 半衰期 $T_{1/2}=1.57$ 天, $R^2=0.9428$, 7 天后已消解 95.5%, 10 天后已检测不出代森锰锌。北京试验结果表明,代森锰锌在黄瓜中的原始附着量为 1.938 mg/kg, $C=1.3175e^{-0.2231x}$, 半衰期 $T_{1/2}=3.11$ 天, $R^2=0.9341$, 21 天后已消解 98.8%。代森锰锌在黄瓜中的消解曲线见图 1。

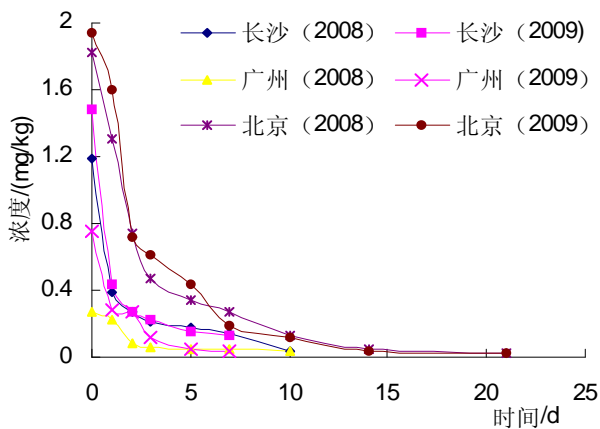


图 1 代森锰锌在黄瓜上的消解曲线

2.2.2 代森锰锌在土壤中的消解动态 2008 年长沙试验结果表明,代森锰锌在土壤中的原始附着量为 0.411 mg/kg, $C=0.285e^{-0.0654x}$, 半衰期 $T_{1/2}=10.60$ 天, $R^2=0.8904$, 21 天后已消解 80.5%。广州试验结果表明,代森锰锌在土壤中的原始附着量为 0.252 mg/kg, $C=0.1346e^{-0.0886x}$, 半衰期 $T_{1/2}=7.82$ 天, $R^2=0.8468$, 21 天后已消解 90.5%。北京试验结果表明,代森锰锌在土壤中的原始附着量为 0.166 mg/kg, $C=0.1474e^{-0.0645x}$, 半衰期 $T_{1/2}=10.74$ 天, $R^2=0.9080$, 21 天后已消解 71.7%。2009 年长沙试验结果表明,代森锰锌在土壤中的原始附着量为 0.427 mg/kg, $C=0.275e^{-0.0606x}$, 半衰期 $T_{1/2}=11.44$ 天, $R^2=0.7063$, 21 天后已消解 81.7%。广州试验结果表明,代森锰锌在土壤中的原始附着量为 1.495 mg/kg, $C=0.8611e^{-0.1801x}$, 半衰期 $T_{1/2}=3.85$ 天, $R^2=0.8259$, 21 天后已消解 97.5%。北京试验结果表明,代森锰锌在土壤中的原始附着量为 0.159 mg/kg, $C=0.1459e^{-0.0737x}$, 半衰期 $T_{1/2}=9.40$ 天, $R^2=0.9590$, 21 天后已消解 80.5%。代森锰锌在土壤中的消解曲线见图 2。

的原始附着量为 0.166 mg/kg, $C=0.1474e^{-0.0645x}$, 半衰期 $T_{1/2}=10.74$ 天, $R^2=0.9080$, 21 天后已消解 71.7%。2009 年长沙试验结果表明,代森锰锌在土壤中的原始附着量为 0.427 mg/kg, $C=0.275e^{-0.0606x}$, 半衰期 $T_{1/2}=11.44$ 天, $R^2=0.7063$, 21 天后已消解 81.7%。广州试验结果表明,代森锰锌在土壤中的原始附着量为 1.495 mg/kg, $C=0.8611e^{-0.1801x}$, 半衰期 $T_{1/2}=3.85$ 天, $R^2=0.8259$, 21 天后已消解 97.5%。北京试验结果表明,代森锰锌在土壤中的原始附着量为 0.159 mg/kg, $C=0.1459e^{-0.0737x}$, 半衰期 $T_{1/2}=9.40$ 天, $R^2=0.9590$, 21 天后已消解 80.5%。代森锰锌在土壤中的消解曲线见图 2。

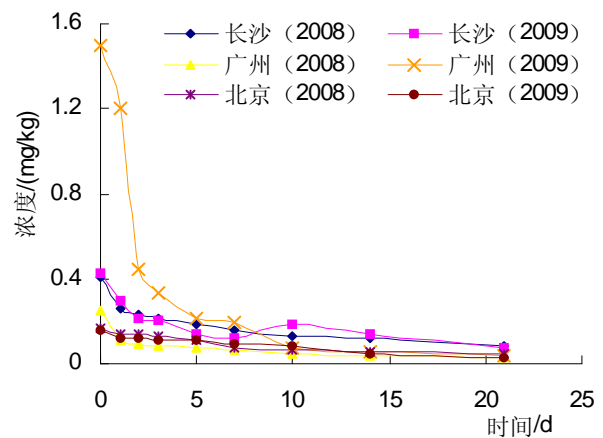


图 2 代森锰锌在土壤上的消解曲线

2.3 代森锰锌在黄瓜和土壤中的最终残留

根据 2008—2009 年在长沙、广州和北京三地的田间试验和室内分析测试结果表明:按推荐使用剂量在黄瓜挂果期,用精甲霜灵·代森锰锌水分散粒剂 1800 g/hm² 兑水稀释溶液,对黄瓜植株和果实封闭式喷雾施药 3 次或 4 次(每次间隔 5 天)后,第 2 天长沙、广州和北京三地采摘的黄瓜中代森锰锌的残留量(平均值)为 0.021~0.688 mg/kg;第 3 天为 0.016~0.233 mg/kg;第 5 天为未检出~0.147 mg/kg;第 7 天为:未检出~0.093 mg/kg;长沙、广州和北京三地第 2 天土壤中代森锰锌的残留量(平均值)为 0.063~0.206 mg/kg;第 3 天为 0.044~0.176 mg/kg;第 5 天为 0.039~0.111 mg/kg;第 7 天为 0.022~0.089 mg/kg。按高剂量在黄瓜挂果期,用精甲霜灵·代森锰锌水分散粒剂 2700 g/hm² 兑水稀释溶液,对黄瓜植株和果实封闭式喷雾施药 3 次或 4 次(每次间隔 5 天)后,第 2 天长沙、广州和北京三地采摘的黄瓜中代森锰锌的残留量(平均值)为 0.071~1.053 mg/kg;第 3 天为 0.037~0.577 mg/kg;第 5 天为 0.008~0.237 mg/kg;第 7 天为:未检出~0.160 mg/kg;长沙、广州和北京三地第 2 天土壤中代森锰锌的残留量

(平均值)为 0.089~0.359 mg/kg; 第 3 天为 0.070~0.245 mg/kg; 第 5 天为 0.060~0.186 mg/kg; 第 7 天为 0.051~0.151 mg/kg。

3 讨论

该文采用顶空气相色谱法对黄瓜和土壤中代森锰锌的残留量进行了测定,该方法简便易行、结果准确可靠,适合一般实验室操作。分析测试结果表明代森锰锌属于易降解农药($T_{1/2}$ <30 天),这和以前报道的结果类似。黄瓜和土壤中的残留量与施药的剂量、次数呈正相关,与采收期呈负相关。代森锰锌在南方地区的消解快于北方地区,究其原因可能与试验地的土壤理化性质、当地气候、施药当天天气状况等因素有关。

4 结论

(1)2008—2009 年在长沙、广州和北京三地黄瓜挂果期,用精甲霜灵·代森锰锌水分散粒剂 2700 g/hm² 兑水稀释溶液,对黄瓜植株和果实封闭式喷雾施药 1 次。代森锰锌在黄瓜果实中消解半衰期均在 3.47 天以内,土壤中消解半衰期均在 11.44 天以内。施药 14 天后,代森锰锌在长沙和广州的黄瓜果实中均未能检出,在北京的黄瓜果实中消解达 97.5% 以上。实验结果表明在中国自然条件下,代森锰锌在黄瓜果实和土壤中消解较快,且南方地区的消解快于北方地区。

(2)目前,中国已经制定代森锰锌在黄瓜中的 MRL 值为 2 mg/kg。WHO/FAO 推荐代森锰锌在黄瓜中的 MRL 值为 2 mg/kg,美国为 4 mg/kg,欧盟为 2 mg/kg。根据 2008—2009 年在长沙、广州和北京 2 年三地的田间试验和测试结果:在中国自然环境条件下,用精甲霜灵·代森锰锌水分散粒剂 2700 g/hm² 兑水稀释溶液,对黄瓜植株和果实封闭式喷雾施药 3 次或 4

次,最后一次施药后第 2 天收获的黄瓜中代森锰锌的残留量均低于 MRL 值(<2 mg/kg)。用精甲霜灵·代森锰锌水分散粒剂 1800 g/hm² 兑水稀释溶液,对黄瓜植株和果实封闭式喷雾施药 3 次或 4 次,最后一次施药后第 2 天收获的黄瓜中代森锰锌的残留量均低于 MRL 值(<2 mg/kg)。根据该试验结果,建议在黄瓜挂果期,用精甲霜灵·代森锰锌水分散粒剂 1800 g/hm² 兑水喷雾黄瓜植株,最多施药 3 次,施药间隔 5 天,安全间隔期 2 天。

参考文献

- [1] 农业部农药检定所.新编农药手册[M].北京:中国农业出版社,1997:286-287.
- [2] 沙家骏,张敏恒,姜雅君.国外新农药品种手册[M].北京:化工出版社,1993:78-81.
- [3] 徐应明,秦冬梅,何丽丽,等.马铃薯和土壤中代森锰锌的气相色谱分析方法[J].环境化学,2007,26(4):535-537.
- [4] 卢植新,黄辉晔,林明珍,等.代森锰锌及其代谢物在香蕉和土壤中的消解动态及残留安全性评价[J].农业环境科学学报,2008,27(3):1194-1198.
- [5] 金怡,石利利,单正军,等.代森锰锌及其代谢产物在荔枝与土壤中的残留动态[J].农村生态环境,2005,21(2):58-61.
- [6] 曹爱华,徐光军,李义强,等.代森锰锌在烟草中的残留分析[J].烟草科技,2005(7):24-26.
- [7] 马恒麟,纪然,张永刚.西瓜、瓜叶及土壤中代森锰锌残留气相色谱分析方法的研究[J].农药学报,2000,2:63-70.
- [8] 吴振旺,余宏傲,黄金生.代森锰锌在杨梅果实中的残留动态及安全使用技术研究[J].现代农业科技,2009,(24):169.
- [9] 冯秀琼,李琥.代森锰锌及其代谢物乙撑硫脲在苹果及土壤中的残留研究[J].农药,1997,36(5):31-33.
- [10] 姚远,张道旭,于运华.气相色谱法测定代森锰锌在番茄果实及土壤中的消解动态[J].辽宁农业科学,1990,6:43-45.